

5 Neue Siloxanverbindungen und deren Verwendung als Homogenisie-
rungsmittel in Trennmitteln mit Mattierungseffekt zur Herstel-
lung von Formkörpern aus Kunststoffen mit mattierte Oberflächen

10 Die Erfindung betrifft neue Siloxanverbindungen und deren Ver-
wendung als Homogenisierungsmittel in Trennmitteln mit Mattie-
rungseffekt für Formen zur Herstellung von Formkörpern aus
Kunststoffen, insbesondere Polyurethanen.

15 Bei der Herstellung von Formkörpern aus Kunststoffen, insbeson-
dere Polyurethanen, ist es üblich, um ein Entformen zu erleich-
tern, die Formen vor dem Einbringen des Kunststoffes mit einem
Trennmittel zu versehen. Die Trennmittel sollen in geringen
Mengen wirksam sein, die eine einwandfreie Entformung des Form-
körpers gewährleisten, jedoch nach der Entformung eine weitere
20 Ver- und Bearbeitung, wie etwa eine Lackierung oder Verklebung,
nicht negativ beeinflussen.

Gerade bei Formkörpern, die eine sehr hochwertige Oberfläche
aufweisen müssen, z.B. Schuhsohlen und Absätze oder Kunststoff-
25 formkörper im Fahrzeugbau, ist es notwendig, diese in den For-
men entstehender Formkörper auch aus den Werkzeugen optimal
herauslösen zu können, ohne die Oberflächen zu beschädigen oder
in ihrer Güte zu beeinträchtigen.

30 Als trennaktive Substanzen werden entsprechend dem Stand der
Technik überwiegend Silicone aber auch Wachse, Paraffine, Ester
und Salze von Fettsäuren und Fluorkohlenwasserstoffe verwendet.

35 Zur Erzielung eines gleichmäßigen, dünnen Films auf der Form-
wandung ist es von Vorteil, möglichst niedrigviskose Trennmit-
telzubereitungen mit hohem Benetzungsvermögen zu verwenden.
Dies erfordert in der Regel die Verwendung lösungsmittelhal-
tiger Zubereitungen, wobei die Lösungsmittel von der meist er-

wärmten Oberfläche der Formwandung abdunsten und einen dünnen Trennmittelfilm hinterlassen sollen.

5 Die Trennwirkung dieser Formulierungen, die überwiegend Silicone enthalten, genügt in der Regel den Erfordernissen der Praxis. Es werden aber Formkörper mit unzureichender Oberflächen-
güte und oft zu glänzenden Oberflächen erhalten.

10 Anstelle glänzender Oberflächen werden aus anwendungstechnischen und insbesondere modischen Aspekten jedoch zunehmend auch matte Oberflächen verlangt.

15 Eine Reduzierung des Glanzgrades, d.h. matte Oberflächen bis hin zu einem stumpfen Erscheinungsbild, wird durch eine Strukturierung der Formkörperoberflächen erhalten. Dazu müssen zusätzlich Mattierungsmittel in die Trennmittel eingebracht werden.

20 Als Mattierungsmittel werden üblicherweise Teilchen mit einer Teilchengröße von zwischen 1 und 15 Mikrometer, nicht jedoch über 50 Mikrometer und einer vergleichsweise engen Teilchengrößenverteilung verwendet, da größere Teilchen zu Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche führen.

25 Beispiele für die im Stand der Technik verwendeten Mattierungsmittel sind poröse Schichtsilikate (Syloid[®]-Typen der Firma Grace), die mittlere Teilchengrößen von vorzugsweise zwischen 1 und 10 Mikrometern aufweisen; Kunststoffteilchen, wie Polyamid-Teilchen (Orgasol[®]-Typen der Firma Atochem), die Teilchen-
30 grössen zwischen 1 und 10 Mikrometern aufweisen, vorzugsweise werden aber Wachse wie Paraffinwachse, insbesondere Polyethylenwachse mit Molekularmassen von ca. 800 bis 1.200 Dalton und Schmelzpunkten von ca. 90 bis 100 °C und auch andere Wachst-
rohstoffe verwendet.

35 Diese werden gewöhnlich in Isoparaffinen/aliphatischen Kohlenwasserstoffen dispergiert, so dass sie feinteilig vorliegen und

der oben angeführten Trennmittelzubereitung zugemischt werden können.

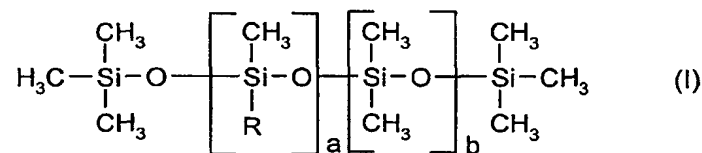
5 Diese Formulierungen bilden nach dem Aufsprühen auf die Formwandung mit üblichen Sprühgeräten, meist unter Verwendung eines Tränergases wie Luft oder Inertgas, keinen homogenen Film aus sondern weisen eine ungleichmäßige Verteilung auf, so dass als direkte Folge daraus anstelle gleichmäßiger Mattierungen Inhomogenitäten und Mattierungsgradabweichungen auf den Oberflächen
10 der Formkörper erzeugt werden.

Als weiterer negativer Effekt dieser ungleichen Verteilung wurde eine Minderung der Trennwirkung beobachtet.

15 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Mattierungsmittel zu finden, welche die Trennwirkung der Trennmittelformulierungen nicht herabsetzen und auf den Oberflächen der Kunststoff- insbesondere Polyurethanformkörper eine gleichmäßig matte Oberfläche erzeugen.

20 Diese Aufgabe wird gelöst durch neue oligomere, langkettige Kohlenwasserstoffreste enthaltende Siloxanverbindungen, welche den Silicon/Wachs-Dispersionen zugesetzt werden.

25 Ein Gegenstand der Erfindung sind daher Siloxanverbindungen der allgemeinen Formel (I)



30 worin

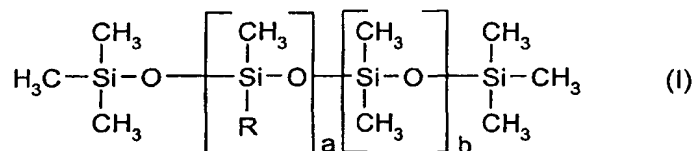
R einen gegebenenfalls verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 50 Kohlenstoffatomen;

a einen Wert zwischen 0,8 bis 1,5, vorzugsweise 1,0 bis 1,3;

b einen Wert von 3 bis a bedeuten.

35

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Siloxanverbindungen der allgemeinen Formel (I)



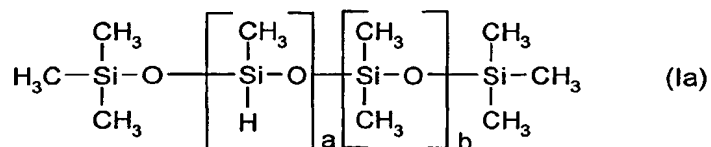
5 worin

R, a, b, die vorgenannte Bedeutung haben,

als Homogenisierungsmittel in Trennmitteln mit Mattierungseffekt für Formen zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoffen, insbesondere Polyurethanen.

10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind herstellbar durch Umsetzung von Wasserstoffsiloxanen der allgemeinen Formel (Ia)



15

worin

a und b die vorgenannte Bedeutung haben, mit α -Olefinen der allgemeinen Formel (Ib): $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}^a$

worin

20

R^a ein gegebenenfalls verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 50 Kohlenstoffatomen bedeutet, nach den allgemein bekannten Hydrosilisierungsverfahren.

25

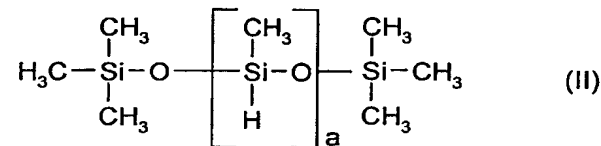
Erfindungsgemäß bevorzugt sind die handelsüblichen Mischungen dieser α -Olefine mit Schmelzpunkten im Bereich von ca. 50 bis 80 °C, vorzugsweise ca. 70 bis 80 °C.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Trennmittel mit Mattierungseffekt können als Basis die bekannten Trennmittelformulierungen

rungen, welche Siliconöle und als Mattierungsmittel Wachse, Silicate oder Aerosile enthalten, mitverwendet werden.

Ein Beispiel sind die bekannten hochwirksamen siliconbasierten Formulierungen wie die aus der DE-A 38 21 908 bekannten Trennmittel welche 60 bis 70 Gew.-% Teile Polydimethyl-Tetracyclosiloxan (Octamethylcyclotetrasiloxan), 20 bis 30 Gew.-% Teile Polydimethyl-Pentacyclosiloxan (Decamethylcyclopentasiloxan) und 5 bis 10 Gew.-% Teile Siliconharze sowie 5 bis 10 Gew.-% Teile Siliconöl enthalten.

Ein weiteres Beispiel sind die aus der DE-C 42 38 290 bekannten Formulierungen, bestehend aus 0,1 bis 5 Gew.-% eines γ -Aminopropylgruppen enthaltenden Polysiloxans, wobei die γ -Aminopropylgruppen am Stickstoffatom substituiert sein können, 4,0 bis 60 Gew.-% eines Polysiloxans der Formel (II)



20

wobei

a eine Zahl von 2 bis 6 ist und das Polysiloxan frei von Verbindungen ist, bei denen $a < 2$ ist und höchstens 2 Gew.-% an Verbindungen enthält, bei denen $a > 6$ ist und 35,0 bis 95,9 Gew.-% eines flüchtigen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches besteht.

Diesen Trennmitteln mit Mattierungseffekt werden als Homogenisierungsmittel die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, zugesetzt.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierung wird diese zunächst auf die Formwandung mit üblichen Sprühgeräten, meist unter Verwendung eines Trägergases, wie Luft oder Inert-

gas, aufgesprüht. Die Formen sind in der Regel von der vorher-
gegangenen Nutzung noch warm, so dass das Lösungsmittel rasch
abdunstet. Auf der Wandung der Form befindet sich nun das
Trennmittel und das Mattierungsmittel in dünner homogener
5 Schicht. Die Form wird nun geschlossen. Der Thermoplast oder
der reaktiv härtende Kunststoff wird in die Form gefüllt. Der
Formling wird nach Verfestigung und/oder Abkühlung der Form
entnommen.

10

Anwendungstechnische Versuche:

Beispiele zur Herstellung der erfindungsgemäßen Substanzen

15

Beispiel 1:

20

In einem 250-ml-Vierhalskolben, ausgerüstet mit KPG-Rührer,
Tropftrichter, Intensivkühler und Stickstoffüberleitung werden
170,7 g eines C_{30+} - α -Olefingemisches (Olefin mit einer Ketten-
länge von mehr als 30-Atomen) mit einer mittleren Molmasse von
529 g/mol zusammen mit 170 g eines Isoparaffins (Cobersol B 56)
unter Rühren auf 90 °C erhitzt und mit 10 ppm Pt in Form von
Bis-(μ -chloro)-cyclohexen-platin(II)chlorid als Katalysator
versetzt. Über den Tropftrichter werden 60 g eines
25 seitständigen Wasserstoffsiloxans der Struktur $MD_{1,8}D_{1,2}^H M$ (SiH-
Gehalt: 3,26 Val/kg) innerhalb von 20 Minuten hinzudosiert. Die
langsam verlaufende SiC-Verknüpfungsreaktion benötigt insgesamt
6,5 Stunden, wobei 3 Stunden nach Zutropfbeginn eine Nachkata-
lyse (10 ppm Pt in Form von Bis-(μ -chloro)cyclohexenpla-
tin(II)chlorid) erforderlich ist. Bei Reaktionsende indiziert
30 die gasvolumetrische SiH-Bestimmung (Zersetzung einer eingewo-
genen Probe mit Natriumbutylat unter Wasserstofffreisetzung)
einen SiH-Umsatz von 98,6 %.

35

Nach Abkühlen des Reaktionsansatzes wird das Alkylsiloxan als
ein nahezu farbloses Wachs isoliert.

Beispiel 2:

In Analogie zu Beispiel 1 werden 141,4 g eines C₃₀₊- α -Olefingemisches (Olefin mit einer Kettenlänge von mehr als 30-Atomen) mit einer Molmasse von 529 g/mol zusammen mit 141 g eines Isoparaffins (Cobersol B 56) unter Rühren auf 90 °C erhitzt und mit 10 ppm Pt in Form von Bis-(μ -chloro)-cyclohexenplatin(II)chlorid als Katalysator versetzt. 60 g eines seitständigen Wasserstoffsiloxans der Struktur MD₂D^HM (SiH-Gehalt: 2,70 Val/kg) werden innerhalb von 20 Minuten zuge-
tropft. Bei dieser recht langsamen Reaktion wird im Verlauf von 7 Stunden und unter Zugabe weiteren Platinkatalysators (10 ppm) ein gasvolumetrisch ermittelter SiH-Umsatz von 96 % erreicht.

Das erhaltene Alkylsiloxan ist farblos und von wachsartiger Konsistenz.

Beispiel 3:

In einer Apparatur wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Lösung bestehend aus 185,9 g eines C₃₀₊- α -Olefingemisches (Olefin mit einer Kettenlänge von mehr als 30-Atomen) mit einer Molmasse von 529 g/mol zusammen mit 186 g eines Isoparaffins (Cobersol B 56) unter Rühren auf 90 °C erhitzt und mit 10 ppm Pt in Form von Bis-(μ -chloro)-cyclohexen-platin(II)chlorid als Katalysator versetzt. 60 g eines seitständigen Wasserstoff-siloxans (Strukturtyp: MD1, 7DH1, 3M, SiH-Gehalt: 3,55 Val/kg) werden im Verlauf von 20 Minuten zugetropft. Unter Nachkatalyse (nach 3 Stunden erneuter Zusatz von 10 ppm Pt-Katalysator) erreicht der Ansatz nach insgesamt 6,5 Stunden einen gasvolumetrisch ermittelten SiH-Umsatz von > 98 %.

Erhalten wird ein farbloses Wachs.

Beispiel 4:

In einem 250-ml-Vierhalskolben, ausgerüstet mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Intensivkühler und Stickstoffüberleitung werden

129,1 g eines α -Olefinschnitts mit 24 bis 28 C-Atomen mit einer mittleren Molmasse von 400 g/mol zusammen mit 129 g eines Iso-
paraffins (Cobersol B 56) unter Rühren auf 90 °C erhitzt und
mit 10 ppm Pt in Form von Bis-(μ -chloro)-cyclohexen-pla-
tin(II)chlorid als Katalysator versetzt. 60 g des in Beispiel 1
verwendeten seitständigen Wasserstoffsiloxans (SiH-Gehalt: 3,26
Val/kg, Strukturtyp: MD1, 8DH1, 2M) werden im Verlauf von 20
Min. hinzuge tropft. Nach ca. 6,5 Stunden und unter zwischen-
zeitlicher Nachkatalyse ist die SiC-Verknüpfungsreaktion gemäß
gasvolumetrischer SiH-Bestimmung zu 98 % abgeschlossen.

Ein farbloses Siliconwachs wird erhalten:

Anwendungstechnische Beispiele zur Überprüfung der erfindungs-
gemäßen Substanzen:

Zur Überprüfung dieser erfindungsgemäßen Substanzen gemäß Bei-
spiel 1 bis 4 wurden lösungsmittelhaltige Trennmitteldispersi-
onen hergestellt, die folgende Bestandteile enthalten:

- a) erfindungsgemäße Substanz jeweils gemäß Beispiel 1 bis 4
- b) Dimethylpolysiloxan, Viskosität 100 mPas
- c) Paraffinwachs, Erstarrungspunkt 91 °C
- d) aliphatischer Kohlenwasserstoff, Siedebereich 170 bis 190 °C
- e) Decamethylcyclopentasiloxan

Zur Überprüfung der Trennmitteldispersionen wird ein Poly-
urethanschaum der Dichte 0,9 kg/dm³ hergestellt. Dazu wird eine
Testform aus Aluminium verwendet, die mit einem separaten De-
ckel mit Schraubzwingen geschlossen werden kann. Die Form wird
auf eine Temperatur von 50 °C vorgewärmt. Die zu prüfende
Trennmittelzubereitung wird mit einer luftzerstäubenden Pistole
auf die Innenfläche der Testform und des Deckels gesprüht, so
dass ein zusammenhängender Film entsteht.

Das Polyol-Isocyanat-Gemisch wird wie folgt hergestellt:

171 g einer verschäumungsfähigen Polyester-Polyol-Komponente werden mit 192 g einer Isocyanatkomponente, bestehend aus 4,4-Diisocyanattodiphenylmethan, durch intensives Rühren mit einem Laborrührer mit 2.500 U/Min. 7 Sek. lang vermischt. Das noch flüssig vorliegende Reaktionsgemisch wird in die bereits vorbereitete Aluminiumform gegossen, der Deckel aufgelegt und mit Schraubzwingen verschlossen. Nach einer Standzeit von 4 Min. wird der Deckel entfernt. Es werden hier die notwendigen Zugkräfte mit der Federwaage gemessen und darüber hinaus das Aussehen der Teile hinsichtlich Mattierungseffekt und Gleichmäßigkeit der Oberflächen beurteilt. Es werden mit jeder Trennmittelzubereitung 10 aufeinander folgende Entformungen durchgeführt und aus den ermittelten Trennkräften ein statistischer Mittelwert gebildet.

In der nachgestellten Tabelle 1 werden zunächst die Trennmitteldispersionen und in Tabelle 2 die Überprüfung dieser Dispersionen dargestellt (1 bis 6 erfindungsgemäß, 7 bis 9 nicht erfindungsgemäß).

Tabelle 1:

Trennmittelzubereitungen (Mengenangabe in Gew.-%)

Bei- spiel	KW	DmPS	PW	Siliconöl		Erfindungsgemäßes Copolymer		
					Teile	a	b	R
1	48	45	2,5	2,5	2,0	1,2	1,8	30
2	48	45	2,5	2,5	2,0	1,2	1,8	24-28
3	48	45	2,5	2,5	2,0	1,0	2,0	30
4	48	45	2,5	2,5	2,0	1,3	1,7	30
5	48	45	1,5	3,5	2,0	1,2	1,8	30
6	48	45	3,5	1,5	2,0	1,2	1,8	30
7	48	45	2,5	2,5	-	-	-	-
8	48	45	1,5	3,5	-	-	-	-
9	48	45	3,5	1,5	-	-	-	-

5

KW = aliphatischer Kohlenwasserstoff

DmPS = Decamethylcyclopentasiloxan

PW = Paraffinwachs

Beurteilung der Trennwirkung gemäß Tabelle 2:

	1 bis 2 N/dm ²	sehr gut
	3 bis 4 N/dm ²	gut
5	5 bis 6 N/dm ²	mäßig
	7 bis 8 N/dm ²	ausreichend
	> 8 N/dm ²	nicht ausreichend

Die Beispiele gemäß Trennmittelzubereitung 1 bis 6 sind erfindungsgemäß, die Beispiele 7 bis 9 nicht erfindungsgemäß

Tabelle 2:

Überprüfung der Trennmittelzubereitungen:

Beispiel	Optische Beurteilung der Oberflächen	Beurteilung der Trennwirkung
1	matt, gleichmäßig	sehr gut
2	matt, gleichmäßig	sehr gut
3	matt, gleichmäßig	sehr gut
4	matt, gleichmäßig	gut
5	seidenmatt, gleichmäßig	sehr gut
6	sehr matt, gleichmäßig	gut
7	matt mit Glanzstellen, ungleichmäßig	mäßig
8	matt mit Glanzstellen, ungleichmäßig	gut
9	matt mit Glanzstellen, ungleichmäßig	mäßig

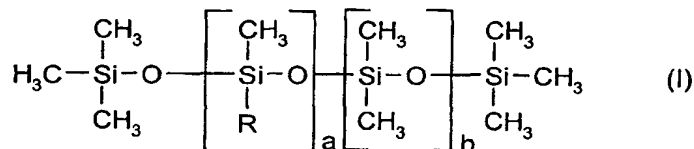
Es zeigt sich, dass die Formteile, die mit den erfindungsgemäßen Zubereitungen entformt wurden, sehr matte Oberflächen aufwiesen, die eine gleichmäßige und einwandfreie Optik zeigten. Die Formulierungen vom Stand der Technik gemäß 7 bis 9 zeigten eine ungleichmäßige Optik, waren teils glänzend und teils matt und somit nicht akzeptabel. Somit wurde nachweislich unter Mitverwerwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen die gewünschte Oberflächenqualität von Formteilen erheblich verbessert, da es nun möglich ist, Formteile ohne zusätzliche Nachbehandlung herzustellen.

Hiermit wurde gleichzeitig belegt, dass die erfindungsgemäßen Substanzen eine dispergierende Wirkung in Formulierungen aufweisen, die Wachs- und Siliconrohstoffe enthalten.

Patentansprüche:

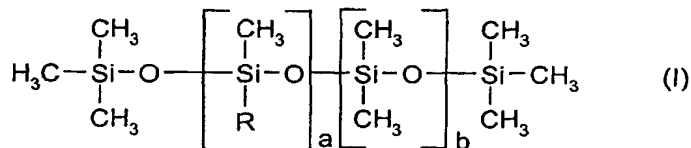
1. Siloxanverbindungen der allgemeinen Formel (I)

5



worin

- R einen gegebenenfalls verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 50 Kohlenstoffatomen;
- a einen Wert zwischen 0,8 bis 1,5;
- b einen Wert von 3 bis a bedeuten.
2. Siloxanverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass a einen Wert von 1,0 bis 1,3 hat.
3. Siloxanverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R ein Kohlenwasserstoffrest mit einer mittleren Anzahl von 30 C-Atomen ist.
4. Verwendung der Siloxanverbindungen der allgemeinen Formel (I)

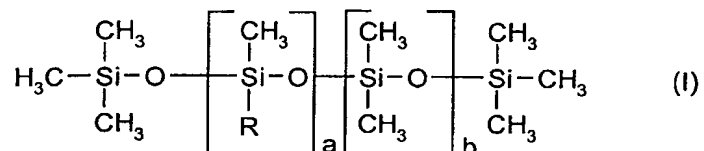


worin

- R einen gegebenenfalls verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 50 Kohlenstoffatomen;
 - a einen Wert zwischen 0,8 bis 1,5;
 - 5 b einen Wert von 3 bis a bedeuten,
als Homogenisierungsmittel in Trennmitteln mit Mattierungseffekt für Formen zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoffen, insbesondere Polyurethanen.
- 10 5. Trennmittel mit Mattierungseffekt für Formen zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoffen, insbesondere Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Homogenisierungsmittel Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten.

Zusammenfassung:

Gegenstand der Erfindung sind Siloxanverbindungen der allgemeinen Formel (I)



5

worin

R einen gegebenenfalls verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 50 Kohlenstoffatomen;

10 a einen Wert zwischen 0,8 bis 1,5;

b einen Wert von 3 bis a bedeuten und deren Verwendung als Homogenisierungsmittel in Trennmitteln mit Mattierungseffekt.



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office eur péen
des brevets**

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02021506.7

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 02021506.7
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 26.09.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Goldschmidt AG
Goldschmidtstrasse 100
45127 Essen
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Neue Siloxanverbindungen und deren Verwendung als Homogenisierungsmittel in
Trennmitteln mit Mattierungseffekt zur Herstellung von Formkörpern aus
Kunststoffen mit mattierten Oberflächen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C07F7/00

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

